

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМ: ИЗОВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА—МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ И УКСУСНАЯ КИСЛОТА—МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ

А. С. НАУМОВА

Для того чтобы методом физико-химического анализа проследить взаимоотношения спиртов с органическими кислотами, мы начали свои исследования с изучения систем, содержащих метиловый спирт в смеси с изовалериановой и уксусной кислотами. Эти последние отличаются по своей силе и другим свойствам.

С точки зрения теории кислот и оснований Бренстеда [1], Льюиса [2] и Усановича [3] при смешении кислот со спиртами возможно кислотно-основное взаимодействие, в котором амфотерный спирт, повидимому, проявит свои основные свойства.

Эти системы представляют интерес и в том отношении, что наряду с химизмом здесь возможен процесс распада ассоциированных молекул как спирта, так и кислот.

Экспериментальная часть

Изовалериановая кислота очищалась фракционированной перегонкой. Для работы бралась фракция, кипящая при 173° и 748,4 мм давления.

Безводная уксусная кислота подвергалась многократному фракционированному вымораживанию в запаянных ампулах. Очищенная кислота имела температуру плавления $16,5^{\circ}$.

Синтетический метиловый спирт в течение пяти часов кипятился над окисью кальция, после чего подвергался двукратной перегонке. Собиралась фракция, кипящая при $64,5^{\circ}$ и 754,7 мм давления.

Для обеих систем изучалась электропроводность, вязкость и плотность при 0, 25 и 45° .

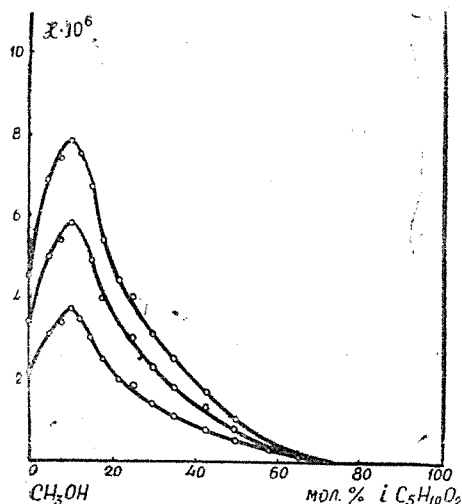
Электропроводность измерялась методом Кольрауша. Вязкость определялась в закрытом вискозиметре.

Система изовалериановая кислота—метиловый спирт

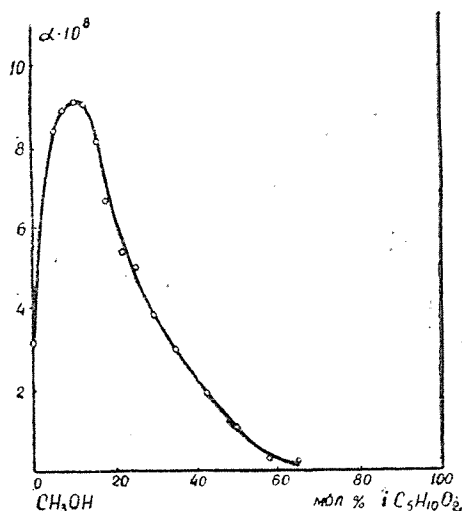
При смешении компонентов заметного разогревания не наблюдалось.

В табл. 1 приведены данные измерений удельной электропроводности, полученные через 24 мин после приготовления смесей. На фиг. 1 дано графическое изображение зависимости электропроводности от состава. Фигура показывает, что изотермы электропроводности проходят через максимум (при 10 мол. % кислоты), не меняющий своей абсциссы с изменением температуры. Нами подсчитаны значения абсолютного температурного коэффициента электропроводности (табл. 2), диаграмма которого приведена на фиг. 2.

Из фиг. 1) видно, что кривая температурного коэффициента электропроводности проходит через максимум в области большего содержания спирта.



Фиг. 1. Изотермы удельной электропроводности системы изовалериановая кислота—метилловый спирт.



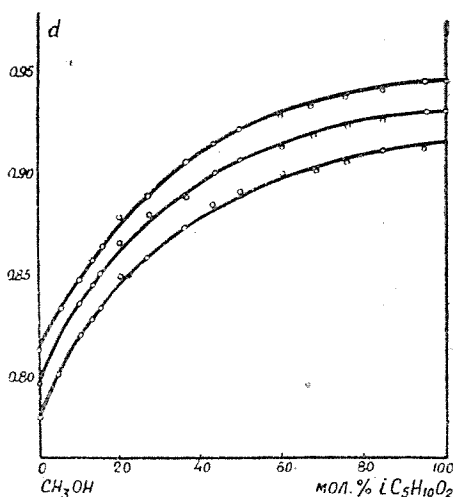
Фиг. 2. Абсолютный температурный коэффициент электропроводности системы изовалериановая кислота—метилловый спирт.

В табл. 3 приведены значения плотности, зависимость которой от концентрации изображена на фиг. 3, где показано, что изотермы плотности вогнуты к оси состава.

Результаты измерения вязкости (табл. 3) для различных составов представлены на фиг. 4.

Таблица 1
Удельная электропроводность

Мол. % $iC_5H_{10}O_2$	$\kappa \cdot 10^6$		
	0°	25°	45°
0,00	2,197	3,412	4,488
4,92	3,127	5,006	6,886
7,51	3,403	5,447	7,411
9,89	3,693	5,816	7,789
12,00	3,478	5,610	7,549
14,99	3,062	4,930	6,705
18,04	2,464	4,051	5,458
21,99	2,008	3,301	4,449
25,02	1,825	3,013	4,080
29,91	1,424	2,330	3,151
35,13	1,115	1,823	2,482
43,18	0,846	1,324	1,699
49,92	0,550	0,796	1,010
58,06	0,273	0,357	0,418
65,26	0,101	0,149	0,200



Фиг. 3. Изотермы плотности системы изовалериановая кислота—метилловый спирт.

¹⁾ Так как кривые температурного коэффициента электропроводности, рассчитанные для различных интервалов температур, почти накладываются одна на другую, то мы привели только одну из них.

Таблица 2
Абсолютный температурный коэффициент
электропроводности

Мол. % $iC_5H_{10}O_2$	$\alpha \cdot 10^8$		
	0—45	0—25	25—45
0,00	5,09	4,860	5,380
4,92	8,35	7,516	9,400
7,51	8,91	8,176	9,820
9,89	9,10	8,492	9,865
12,00	9,05	8,528	9,695
14,99	8,10	7,472	8,875
18,04	6,65	6,348	7,003
21,99	5,42	5,172	5,740
25,02	5,01	4,752	5,335
29,91	3,84	3,624	4,105
35,13	3,04	2,832	2,795
43,18	1,90	1,912	1,875
49,92	1,02	0,984	1,700
58,06	0,32	0,336	0,350
65,26	0,22	0,192	0,255

Таблица 3

Мол. % $iC_5H_{10}O_2$	Плотность			Вязкость $\eta \cdot 10^3$		
	0°	25°	45°	0°	25°	45°
0,00	0,8140	0,7972	0,7805	7,894	5,582	4,295
5,00	0,8329	0,8169	0,8005	9,744	6,759	4,927
9,99	0,8469	0,8351	0,8193	11,51	7,969	5,711
13,00	0,8578	0,8429	0,8283	—	—	—
14,97	0,8643	0,8496	0,8326	—	—	—
15,19	0,8733	0,8587	0,8425	14,60	9,426	6,649
20,05	0,8785	0,8647	0,8484	17,07	10,89	7,581
26,73	0,8892	0,8742	0,8580	20,40	12,45	8,551
35,77	0,9054	0,8897	0,8735	25,91	15,07	10,04
43,18	0,9151	0,9011	0,8841	30,82	17,29	11,33
49,39	0,9219	0,9075	0,8904	33,83	18,70	12,11
59,80	0,9293	0,9136	0,8987	37,06	19,95	12,87
66,47	0,9332	0,9187	0,9033	38,97	20,88	13,48
75,31	0,9379	0,9239	0,9064	39,70	21,18	13,65
84,58	0,9412	0,9269	0,9109	38,73	21,27	13,86
94,89	0,9453	0,9308	0,9145	38,01	20,90	13,77
100,00	0,9464	0,9316	0,9163	37,82	20,79	13,73

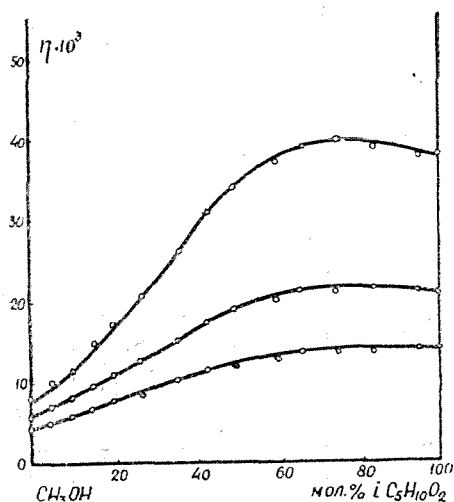
Из фигуры следует, что при 0° изотерма вязкости проходит через размытый максимум (около 75 мол. % кислоты), который с повышением температуры становится ещё более пологим и при более высоких температурах, повидимому, совсем исчезает.

Вычисленный нами относительный температурный коэффициент вязкости (табл. 4) графически представлен на фиг. 5. Кривые этого коэффициента (фиг. 5) имеют сложный вид и проходят через максимум и точку перегиба.

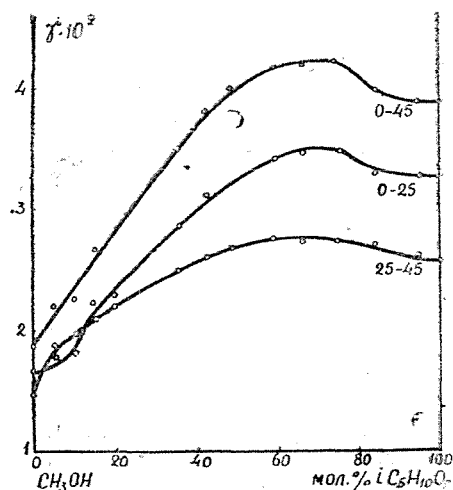
Таблица 4

Относительный температурный коэффициент
вязкости

Мол. % $iC_5H_{10}O_2$	$\gamma \cdot 10^2$		
	0—45°	0—25°	25—45°
0,00	1,862	1,657	1,497
5,00	2,172	1,766	1,859
9,99	2,257	1,777	1,977
15,19	2,657	2,194	2,088
20,05	2,782	2,271	2,183
26,73	3,079	2,555	2,280
35,77	3,512	2,879	2,504
43,18	3,821	3,131	2,629
49,39	3,984	3,237	2,724
59,80	4,176	3,430	2,750
66,47	4,202	3,465	2,745
75,31	4,239	3,498	2,755
84,38	3,988	3,283	2,673
94,89	3,911	3,274	2,588
100,00	3,900	3,276	2,572



Фиг. 4. Изотермы вязкости системы изовалериановая кислота—метиловый спирт.



Фиг. 5. Относительный температурный коэффициент вязкости системы изовалериановая кислота—метиловый спирт.

Система уксусная кислота—метиловый спирт

Результаты измерения удельной электропроводности данной системы приведены в табл. 5. Зависимость электропроводности от состава дана на фиг. 6. Как показывает фигура, изотермы электропроводности на всем своем протяжении выпуклы от оси концентраций и проходят через максимум, который с повышением температуры смещается в сторону уксусной кислоты и при 45° приходится примерно на 22 мол. % ее.

Приведенная нами одна из кривых (кривые для других интервалов температур почти совпадают с этой) абсолютного температурного коэффи-

Таблица 5

Удельная электропроводность

Мол. % $C_2H_4O_2$	$\kappa \cdot 10^5$		
	0°	25°	45°
0,00	0,2197	0,3412	0,4488
3,01	0,7031	1,028	1,352
6,91	0,8221	1,237	1,628
9,60	0,8510	1,286	1,713
14,84	0,9543	1,460	1,930
19,90	0,9380	1,465	1,978
30,00	0,8773	1,404	1,901
39,62	0,8060	1,294	1,755
48,73	0,7255	1,126	1,543
55,14	0,6240	1,054	1,432
59,94	0,5560	0,9212	1,259
70,00	0,4225	0,7040	0,957
78,52	0,2804	0,4830	0,6653
84,05	0,1797	0,3220	0,4640
88,04	0,1340	0,2480	0,3684
95,09	0,0346	0,0661	0,1242
96,85	0,0165	0,0400	0,0834

коэффициента электропроводности (табл. 6, фиг. 7) повторяет ход кривых удельной электропроводности.

Таблица 6

Абсолютный температурный коэффициент электропроводности (C) и вязкости (γ)

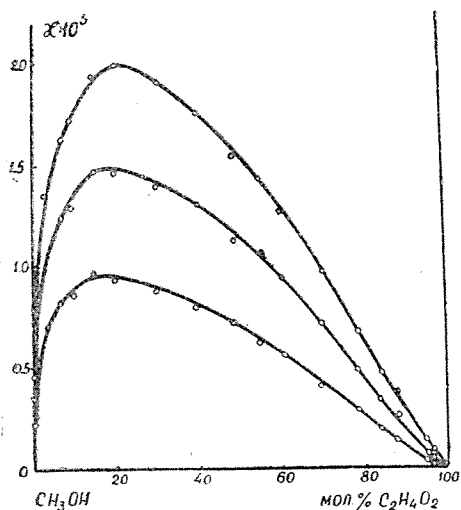
Мол. % $C_2H_4O_2$	$C \cdot 10^7$			Мол. % $C_2H_4O_2$	$\gamma \cdot 10^5$		
	0—25	25—45	0—45		0—25	25—45	0—45
0,00	0,486	0,538	0,5091	0,00	6,25	6,43	8,00
3,01	1,299	1,620	1,442	10,00	11,17	8,04	9,78
6,91	1,659	1,955	1,791	20,02	13,43	9,47	11,70
9,60	1,740	2,135	1,916	30,10	16,62	11,17	14,20
14,84	2,202	2,350	2,168	42,03	20,57	13,74	17,53
19,90	2,108	2,565	2,311	49,15	24,04	15,44	20,22
30,00	2,106	2,485	2,275	60,06	30,44	17,88	24,86
39,62	1,952	2,305	2,109	69,56	31,68	18,27	25,72
48,73	1,602	1,668	1,817	74,94	31,40	19,06	26,00
55,14	1,720	1,890	1,790	78,93	31,40	18,73	25,77
59,94	1,460	1,689	1,562	88,04	30,08	17,53	24,50
70,00	1,126	1,265	1,187	95,09	27,88	16,66	22,89
78,52	0,801	0,9115	0,8553	100,00	21,48	14,04	18,18
84,05	0,569	0,710	0,6317				
88,04	0,456	0,602	0,5209				
95,09	0,086	0,290	0,1991				
96,85	0,094	0,217	0,1487				

Данные, полученные при измерении плотности и вязкости, приведены в табл. 7. На фиг. 8 изображены изотермы вязкости. Из фигуры следует, что зависимость вязкости от состава представлена кривыми, проходящими через максимум, который с повышением температуры становится более и более пологим и смещается в сторону более вязкого компонента. При 0° максимум изотермы отвечает примерно 75 мол. % кислоты.

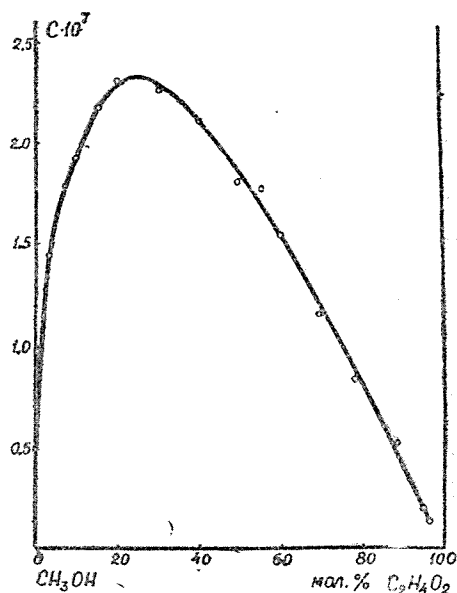
Таблица 7

Мол.% $C_2H_4O_2$	Плотность			Вязкость		
	0°	25°	45°	0°	25°	45°
0,00	0,8140	0,7972	0,7805	0,007894	0,005582	0,004295
10,00	0,8536	0,8321	0,8205	0,009117	0,006325	0,004717
20,02	0,8893	0,8671	0,8553	0,01057	0,007200	0,005306
30,10	0,9240	0,9007	0,8892	0,01238	0,008226	0,005992
42,03	0,9503	0,9379	0,9247	0,01471	0,009568	0,006821
49,15	0,9787	0,9547	0,9428	0,01660	0,01059	0,007502
60,06	1,006	0,9801	0,9634	0,01914	0,01153	0,007955
69,56	1,025	1,001	0,9881	0,02008	0,01216	0,008505
74,94	1,035	1,011	0,9967	0,02020	0,01235	0,008538
78,93	1,042	1,017	1,004	0,02037	0,01252	0,008774
88,04	1,057	1,032	1,019	0,01963	0,01211	0,008604
95,09	1,067	1,041	1,028	0,01885	0,01188	0,008548
100,00	1,072	1,048	1,035	0,01605	0,01068	0,007871

Максимум на кривых абсолютного температурного коэффициента вязкости (табл. 6, фиг. 9) выражен более резко, чем на изотермах вязкости.



Фиг. 6. Изотермы удельной электропроводности системы уксусная кислота—метиловый спирт.



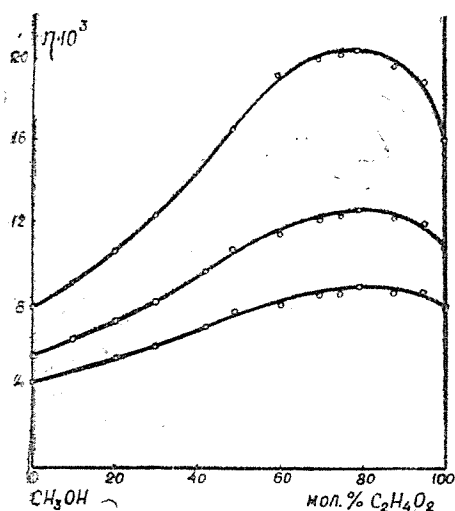
Фиг. 7. Абсолютный температурный коэффициент электропроводности системы уксусная кислота—метиловый спирт.

Обсуждение результатов

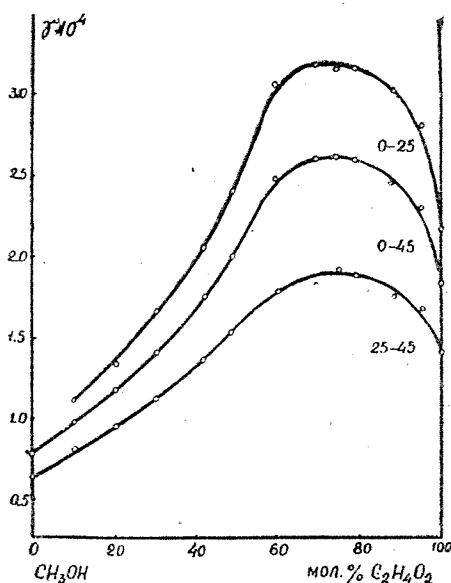
По виду диаграмм изученных нами свойств обе системы должны быть отнесены к типу иррациональных.

Сопоставляя данные, полученные при изучении системы изовалериановая кислота—метиловый спирт, можно прийти к заключению, что при смешении кислоты и спирта происходит кислотно-основное взаимодействие.

О химическом взаимодействии компонентов системы свидетельствует вид кривых всех изученных нами свойств. Так, изотермы электропровод-

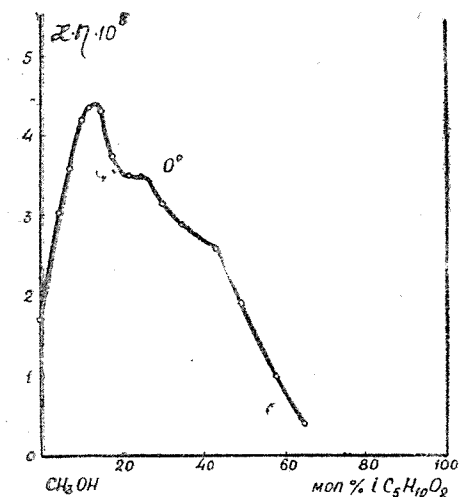


Фиг. 8. Изотермы вязкости системы уксусная кислота—метиловый спирт.



Фиг. 9. Абсолютный температурный коэффициент вязкости системы уксусная кислота—метиловый спирт.

ности (фиг. 1) проходят через максимум [4], который сохраняется и на кривых исправленной электропроводности ¹⁾ (табл. 8, фиг. 10), т. е. при исключении влияния вязкости на электропроводность. Это значит, что появле-



Фиг. 10. Изотерма исправленной электропроводности системы изовалериановая кислота—метиловый спирт.

Таблица 8
Исправленная удельная электропроводность

Мол. % $i\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\kappa \cdot 10^8$		
	0°	25°	45°
0,00	1,734	1,904	1,928
4,92	3,047	3,384	3,393
7,51	3,573	3,949	3,928
9,89	4,210	4,420	4,352
12,00	4,347	4,656	4,605
14,99	4,287	4,634	4,425
18,09	3,758	4,011	3,930
21,99	3,514	3,631	3,515
25,02	3,513	3,616	3,468
29,91	3,168	3,145	2,930
35,13	2,871	2,734	2,482
43,18	2,607	2,289	1,926
49,92	1,897	1,489	1,242
58,06	1,007	0,710	0,543
65,26	0,3878	0,305	0,270

ние максимума на изотермах электропроводности обусловлено наличием электролита, образовавшегося в результате взаимодействия компонентов

¹⁾ На диаграммах фиг. 10 и 11 дано только по одной кривой по соображениям, приведенным ниже.

системы [5]. Так как электропроводность в системе повышается сравнительно мало, то образующееся соединение является электролитом слабым.

Выпуклый от оси состава характер кривых плотности, т. е. значительное положительное отклонение от аддитивных ее значений (фиг. 3) указывает на то, что смешение компонентов системы сопровождается сжатием, которое обычно имеет место при химическом взаимодействии веществ.

Ход изотерм вязкости также свидетельствует о наличии химизма в системе [6]. Максимум на диаграммах вязкости выражен не очень четко, повидимому, потому, что разность в вязкости отдельных компонентов довольно большая [6, 8]. Размытость максимума кривых вязкости можно объяснить также недостаточной прочностью образующегося соединения и влиянием на поведение системы процесса распада ассоциированных молекул компонентов.

Возможно, что сложный вид диаграмм температурного коэффициента вязкости (фиг. 5), и особенно исправленной электропроводности (фиг. 10), объясняется не только тем, что при смешении кислоты и спирта происходит химическое взаимодействие, но также и тем, что в результате этого взаимодействия образуется не одно, а несколько соединений.

Карбоновые кислоты, в том числе и изовалериановая, в смеси со спиртами и другими органическими веществами Л. П. Кулёвым, Б. В. Троновым и другими изучались методом электродвижущих сил [9]. Авторы отмечают, что изовалериановая кислота более других взятых ими кислот способна к комплексообразованию. Ими было показано также, что с некоторыми веществами она дает несколько молекулярных соединений. Может быть, и в данном случае образуется не одно соединение, что и вызывает осложнение в ходе кривых указанных свойств.

На основании полученных нами результатов можно таким образом прийти к заключению, что образование растворов из метилового спирта и изовалериановой кислоты сопровождается двумя одновременно идущими процессами: слабым химическим взаимодействием компонентов и распадом их ассоциированных молекул.

Данные, полученные для системы уксусная кислота—метиловый спирт, также говорят о том, что уксусная кислота и метиловый спирт при смешении вступают в кислотно-основное взаимодействие, в котором, как и в первой системе, роль основания, по всей вероятности, выполняет спирт.

Здесь это взаимодействие выражено более резко, так как уксусная кислота сильнее изовалериановой, и поэтому кислотная и основная функции в данном случае выражены в большей степени.

Электропроводность этой системы выше, чем первой (табл. 1 и 5), причем она с изменением концентрации меняется сравнительно медленно.

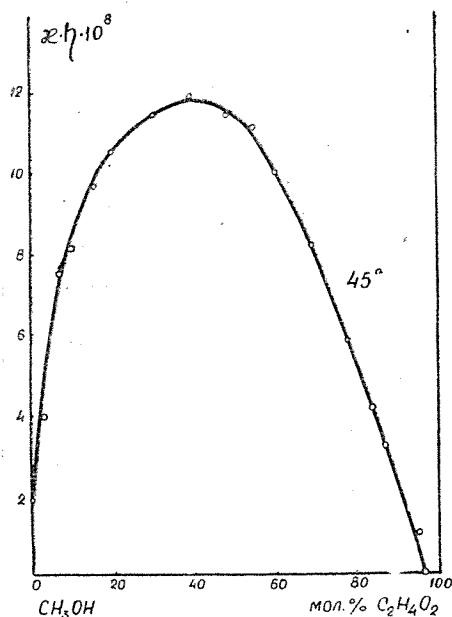
Появление максимума на кривых электропроводности также можно объяснить образованием в системе нового электролита [4], так как этот максимум не исчезает при исключении влияния вязкости на электропроводность (табл. 9, фиг. 11). Максимум на изотермах исправленной электропроводности (фиг. 11) имеет иную абсциссу и еще более широкий.

Вид кривых вязкости, полученных для системы уксусная кислота—метиловый спирт, также подтверждает наличие химического взаимодействия в системе [6].

Максимум на изотермах вязкости здесь выражен более резко. С изменением температуры он смещается и тоже размытый. Возможно, что в данной системе, как и в первой, образуется несколько соединений, появление которых и обуславливает довольно широкий максимум как на изотермах удельной электропроводности, так и вязкости.

Наряду с химическим взаимодействием здесь, повидимому, также происходит процесс распада ассоциированных молекул отдельных компонентов.

Возможно, что в другой постановке опыта, а именно при введении как в первую, так и во вторую системы индифферентного растворителя в ка-



Фиг. 11. Изотерма исправленной электропроводности системы уксусная кислота—метилловый спирт.

Таблица 9

Исправленная электропроводность

Мол. % $C_2H_4O_2$	$\zeta \cdot \eta \cdot 10^6$		
	0°	25°	45°
0,00	0,01734	0,01905	0,01923
3,01	0,05772	0,05963	0,05949
6,91	0,07103	0,07546	0,07489
9,60	0,07735	0,08102	0,08137
14,84	0,09333	0,09811	0,09650
19,90	0,09886	0,1055	0,1048
30,30	0,1086	0,1155	0,1139
39,62	0,1153	0,1210	0,1185
48,73	0,1197	0,1176	0,1142
55,14	0,1129	0,1180	0,1117
59,94	0,1064	0,1062	0,1002
70,00	0,08492	0,08694	0,0823
78,52	0,0572	0,06086	0,05855
84,05	0,03612	0,04015	0,04083
88,04	0,0263	0,03004	0,0317
95,09	0,006523	0,007855	0,01062
96,85	0,002937	0,00460	0,006847

кой-то мере исключится влияние на их поведение процесса распада ассоциированных молекул, а химическое взаимодействие более четко отразится на диаграммах состав-свойство [7].

Выводы

1. При 0 , 25 и 45° изучены электропроводность, плотность и вязкость систем, содержащих метилловый спирт в смеси с изовалериановой и уксусной кислотами.

2. На основании полученных данных установлено наличие кислотно-основного взаимодействия между компонентами обеих систем.

3. Химическое взаимодействие в системе уксусная кислота—метилловый спирт более энергичное, чем в системе, содержащей тот же спирт, но менее сильную изовалериановую кислоту.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Brönsted, Rec., 42, 718, 1923.
2. G. N. Lewis, I. Frank, Inst., 226, 293, 1938.
3. Усанович М. Журн. общей химии, 9, 182, 1939.
4. I. Kendall и P. M. Gross, I. Am. Soc. 43, 1426, 1921.
5. Усанович М. Журн. общей химии, 11, 959, 1940.
6. Курнаков Н. С. Введение в физ. хим. анализ, М.—Л., стр. 326, 1940.
7. Удовенко В. В. и Айрапетова Р. П. Журн. общей химии, 9, 1796, 1939; Курнаков и Квят. ЖРХО, 46, 1372, 1914; Креманн, Mechanische Eigenschaften flüssiger stoffe, S. 298, Leipzig, 1928.
8. Саханов А. Н. и Ряховский Н. А. ЖРХО, 47, 113, 1915.
9. Тронов Б. В. и Кулёв Л. П. Изв. Томск. политехнич. ин-та им. С. М. Кирова, 64, 3, 1948.